

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-97678

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 23 C 16/32識別記号 庁内整理番号  
8722-4K

⑭ 公開 平成2年(1990)4月10日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 耐摩耗性アルミニウム材料およびその製造法

⑯ 特 願 昭63-246784

⑰ 出 願 昭63(1988)9月30日

⑱ 発 明 者 徳 永 敦 之 山口県宇部市草江1-2-13  
⑱ 発 明 者 柳 井 栄 二 山口県宇部市草江1-2-13  
⑱ 発 明 者 喜 田 康 山口県宇部市野中1-2-18  
⑰ 出 願 人 セントラル硝子株式会社 山口県宇部市大字沖宇部5253番地  
⑱ 代 理 人 弁理士 坂本 栄一

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

耐摩耗性アルミニウム材料およびその製造法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 純度が98重量%以上であるアルミニウムの表面にタングステンカーバイト層が直接被着してなる耐摩耗性アルミニウム材料。

(2) 6フッ化タングステン、芳香族炭化水素、および水素の混合比率をカーボンのタングステンに対する原子比で2~10、水素のカーボンに対する原子比で3以上となるようにした混合ガスを反応温度250~500℃の範囲で、純度が98重量%以上であるアルミニウム上に化学蒸着することを特徴とする耐摩耗性アルミニウム材料の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、タングステンカーバイト層を有する耐摩耗性材料およびその製造法に関するものである。

## 〔従来技術〕

従来よりアルミニウムは、その軽量性、強度、耐食性、加工性等から家庭電気製品、電子部品、熱交換器、エアコン、冷蔵庫、自動車用部品、コンピュータ用部品、複写機、プリンター、ファクシミリ、住宅用建築材料、エクステリア製品、ビル、土木製品あるいはスポーツ・レジャー用品等の幅広い用途に使用されているが、アルミニウムは優れた物性を有する半面、表面硬度が十分ではなく、耐摩耗性が著しく低いという欠点がある。そのためアルミニウムおよびその合金の表面に陽極酸化法により硬質膜を形成(アルマイト処理)することにより、耐摩耗性を向上させる方法が用いられている。さらに最近では、アルミニウムおよびその合金の表面に無電解メッキによりニッケル系のメッキを形成したのち、上記硬質膜よりもさらに耐摩耗性の優れたタングステンカーバイト層を化学蒸着法により形成する方法が提案されている( 開昭62-205275号、 開昭62-218567号、 開昭62-290871号公報)。しかしながらアルミ

ニウムは、ほとんどの金属よりも電極電位が著しく負であるため、良好なメッキが られにくいという問題点があり、また、化学蒸着の前にメッキ工程を設けなくてはならず、いずれにしても複雑なものである。

〔問題点を解決するための具体的手段〕

本発明者らは、前記した従来法の問題点に鑑み、鋭意検討の結果、アルミニウム含有量の極めて高いアルミニウム表面には化学蒸着法により直接タングステンカーバイトが良好に被着することを見出し、本発明に至ったものである。すなわち本発明は、純度が98重量%以上であるアルミニウムの表面にタングステンカーバイト層が直接被着してなる耐摩耗性アルミニウム材料であり、その製造法は6フッ化タングステン、芳香族炭化水素、および水素の混合比率をカーボンのタングステンに対する原子比で2～10、水素のカーボンに対する原子比で3以上となるようにした混合ガスを反応温度250～500℃の範囲で、純度が98重量%以上であるアルミニウム上に化学蒸着する方法

である。

本発明の基材となるアルミニウムとしては、その純度が98重量%以上であることが必要であり、この範囲未満の純度のアルミニウム材料を用いた場合には密着性の良好な被膜が られないものである。アルミニウム系材料としては純アルミニウムと称して市販されている純度99重量%以上の材料のほか、銅、マグネシウム、亜鉛、あるいは珪素を主として含む各種のアルミニウム合金が知られており、一般的にはアルミニウム純度として90～97重量%程度の範囲のものである。

本発明において、かかるアルミニウム合金を用いた場合、密着性の良好な膜が得られない理由は定かではないが、合金中に存在する各種金属が原料ガス成分である6フッ化タングステンに由来するフッ素ふん囲気により、酸化を受け、このものが合金表面に存在した状態でタングステンカーバイトがデボジットされることとなり、密着性の良好な膜が得られないものと考えられる。

本発明においては純度98重量%以上のアルミニ

ウムを用いてその表面に化学蒸着法によりタングステンカーバイト層を被覆するものであり、カーボン源としての芳香族炭化水素としてはベンゼン、トルエン、キシレン等の各種の芳香族炭化水素が挙げられるが、蒸気圧が高く供給の容易さ等の理由からベンゼンが最も好ましい。これら芳香族炭化水素の使用量は、この分子中のカーボンと原料の6フッ化タングステンのタングステンとの比(C/W; 原子比)が2～10の範囲となるように選ばれる。芳香族炭化水素の量がこの範囲よりも小さくなる場合には、W:C単一膜が得られにくく、タングステン(W)との混合膜として得られ、W:C単一膜と比較して光沢、耐摩耗性等の物性が劣り、好ましくない。また、この範囲より大きくなっても特に不都合はないが、原料の芳香族炭化水素がむだとなるためこの範囲以下が好ましい。

本発明においては、水素の量も限定されるものである。すなわち水素のカーボンに対する比(H/C; 原子比)が3以上であることが必要であり、これより小さい場合には、WとW:Cとの混合膜

が得られ、好ましくない。

本発明においては、これらの原料ガスのほかにアルゴン等の不活性ガスをさらに添加して反応をおこなうこともできるものである。

本発明の反応温度は250～500℃の範囲が好ましく、250℃未満では良好なタングステンカーバイト層を得ることができない。また、アルミニウムは耐熱性の比較的低い材料であり、500℃を超えると基材であるアルミニウムに種々の悪影響を及ぼすため好ましくなく、基材の反り等避ける意味からもより好ましくは400℃までの範囲でおこなうものである。

本発明の原料ガス組成による化学蒸着法によればより耐摩耗性に優れるW:C組成のタングステンカーバイト層をより低温で形成できるため、アルミニウムの被覆には最適のものである。

本発明においては、反応圧力は特に限定的ではないが、大気圧でも十分に反応を行うことができることは大きな 徴である。外觀上の要求が特にないような用途においては、膜堆積速度も大であ

る大気圧下での反応が好適である。この場合には反応装置も特殊なものを採用する必要はなく、操作も簡便となる。また、外觀上の要求の厳しい用途に対しては、減圧条件下で極めて良好な膜形成が可能であり、表面光沢に優れた均質膜を得ることができる。

また、本発明のタングステンカーバイド層の厚みは特に限定的ではないが、基材のアルミニウムが柔らかいため基材の影響を排除して十分な硬さの表面とするためには20 $\mu$ m程度以上の膜厚とすることが好ましい。また、上限は特にないが、あまりに厚くすると、基材のアルミニウムとタングステンカーバイドとの熱膨張率の差により反り等の不都合を生じることもあり、また、アルミニウムの表面改質の目的からは、ある程度以上の膜厚は特に必要でないとともに、当然膜形成に時間を要することとなるため、60 $\mu$ m程度までとすることが好ましい。

本発明の材料は表面硬度に起因する耐摩耗性のほか耐食性についても優れたものであり、かかる

特性を特に利用したい場合には、必ずしも20 $\mu$ m程度の膜厚は必要ではなく10 $\mu$ m程度で十分である。

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

#### 実施例 1

内径40cm、全長100cm、均一温度領域長60cmの反応器を具備した模流方式のCVD装置を用い、原料ガスは反応器の一端の1つのノズルから導入し、幅1cm、長さ5cm、厚さ3mmの基材試片を均一温度領域の中央に設置して反応を行った。以下の実施例、比較例のいずれも同様にして反応を行った。

6フッ化タングステン、ベンゼンおよび水素のモル比を2.2:1:33(C/W原子比=2.7, H/C原子比=11)とした混合ガスを大気圧下、全流量7.8 $\ell$ /minで400 $^{\circ}$ Cに保たれた反応器に導入し、この反応器内に置かれたアルミニウム片(JIS呼称1100純度99重量%以上、3mm厚、1 $\times$ 5cm)を1時間コーティングした。アルミニウム片上には、約40 $\mu$ mの光沢のある膜が得られ、X線回折パターンから

W<sub>2</sub>C単一膜であることを確認した。この膜は基材に良好に密着しており、試料片を折り曲げても、膜は剥離しなかった。

#### 実施例 2

6フッ化タングステン、ベンゼンおよび水素のモル比を1.4:1:10(C/W原子比=4.3, H/C原子比=3.3)とした混合ガスを大気圧下、全流量2.1 $\ell$ /minで300 $^{\circ}$ Cに保たれた反応器に導入し、この反応器内に置かれたアルミニウム片(実施例1と同じ)を2時間コーティングした。アルミニウム片上には、約25 $\mu$ mの光沢のある膜が得られ、X線回折パターンからW<sub>2</sub>C単一膜であることを確認した。この膜も実施例1と同様良好な密着状態であり、折り曲げによっても膜の剥離はみられなかった。

#### 実施例 3

6フッ化タングステン、ベンゼンおよび水素のモル比を2.7:1:42(C/W原子比=2.2, H/C原子比=7.0)とした混合ガスを大気圧下、全流量7.6 $\ell$ /minで250 $^{\circ}$ Cに保たれた反応器に導入し、この反応器内に置かれたアルミニウム片(実施例1と同じ)

を3時間コーティングした。アルミニウム片上には、約22 $\mu$ mの光沢のある膜が得られ、X線回折パターンからW<sub>2</sub>C単一膜であることを確認した。膜の密着状態は実施例1と同様であった。

#### 実施例 4

6フッ化タングステン、ベンゼンおよび水素のモル比を16:1:233(C/W原子比=0.38, H/C原子比=78)とした混合ガスを大気圧下、全流量7.5 $\ell$ /minで400 $^{\circ}$ Cに保たれた反応器に導入し、この反応器内に置かれたアルミニウム片(実施例1と同じ)を30分間コーティングした。アルミニウム片上には、21 $\mu$ mのやや光沢のない膜が得られた。この膜はX線回折パターンからWとW<sub>2</sub>Cの混合膜であることを確認した。この膜も密着状態は実施例1と同様であった。

#### 実施例 5

6フッ化タングステン、ベンゼンおよび水素のモル比を2.9:1:8.1(C/W原子比=2.8, H/C原子比=2.7)とした混合ガスを大気圧下、全流量1.0 $\ell$ /minで400 $^{\circ}$ Cに保たれた反応器に導入し、この反

反応器内に置かれたアルミニウム片（実施例1と同じ）を1時間コーティングした。アルミニウム片上には、 $30\mu\text{m}$ の光沢はあるが若干みがかった膜が得られた。この膜はX線回折パターンからWとW<sub>3</sub>Cの混合膜であることを確認した。この膜も密着状態は実施例1と同様であった。

#### 実施例6

6フッ化タングステン、ベンゼンおよび水素のモル比を1.7:1:31(C/W原子比=3.5, H/C原子比=10)とした混合ガスを全圧90Torrで、全流量 $2.4\text{ L/min}$ で400℃に保たれた反応器に導入し、この反応器内に置かれたアルミニウム片（実施例1と同じ）を2時間コーティングした。アルミニウム片上には、 $20\mu\text{m}$ の光沢のある膜が得られ、X線回折パターンからW<sub>3</sub>C単一膜であることを確認した。また、得られた膜は実施例1、実施例2、実施例3で得られた膜と比較して、より均一、滑らかで光沢のある膜であり、密着状態は、実施例1と同様であった。

#### 実施例7

て化学蒸着をおこない、膜厚 $42\mu\text{m}$ のW<sub>3</sub>C単一膜が得られた。この被覆材を折り曲げたところタングステンカーバイト膜は部分的に基材から剥離した。

#### 【発明の効果】

本発明によれば、軽く、耐食性、加工性、導電性等に優れた材料でアルミニウムの欠点である表面硬度が低い点を改善することができ、簡単且つ確実に耐摩耗性に優れたタングステンカーバイトを密着性よく被着することができるものであり、家庭電気製品、電子部品、熱交換器、エアコン、冷蔵庫、自動車用部品、コンピューター用部品、複写機、プリンター、ファクシミリ、住宅用建築材料、エクステリア製品、ビル、土木製品あるいはスポーツ・レジャー用品等の幅広い用途で、表面の耐摩耗性が要求される分野において極めて有用なものである。

反応温度を300℃とし、コーティング時間を3時間とする以外は実施例6と同様にして膜形成を行った。果、膜厚 $15\mu\text{m}$ のW<sub>3</sub>C単一膜が得られた。この膜の外観は実施例6で得た膜と比較してほとんど差がなく、密着状態にも差はなかった。

#### 比較例1

基材をAl-Cu系合金（JIS 2017、アルミニウム純度94重量%）とする以外は実施例1と同様にして化学蒸着をおこなった。反応終了後、CVD装置から取り出したところタングステンカーバイト層は基材から剥離していた。

#### 比較例2

基材をAl-Mg系合金（JIS 5083、アルミニウム純度93重量%）とする以外は実施例1と同様にして化学蒸着をおこない、膜厚 $38\mu\text{m}$ のW<sub>3</sub>C単一膜が得られた。この被覆材を折り曲げたところタングステンカーバイト膜は簡単に基材から剥離した。

#### 比較例3

基材をAl-Mg-Si系合金（JIS 6061、アルミニウム純度97重量%）とする以外は実施例1と同様し

許出願人 セントラル硝子株式会社  
代理人 弁理士 坂本 栄一

